

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-160336

(43)Date of publication of application : 03.06.2003

(51)Int.Cl.

C01G 11/02
// C09K 11/08

(21)Application number : 2001-357005

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 22.11.2001

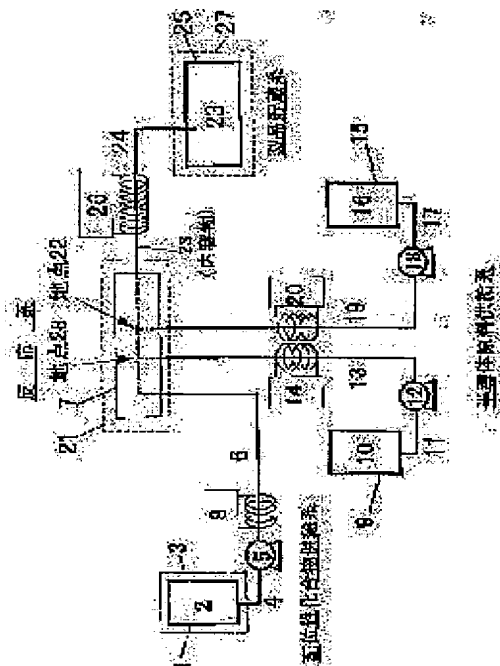
(72)Inventor : SAIDA SOICHIRO

(54) PRODUCTION METHOD FOR COMPOUND SEMICONDUCTOR SUPERFINE PARTICULATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for mass-producing a semiconductor particulate while suppressing, in advance, an unfavorable reaction before the semiconductor raw material is charged into a reaction vessel.

SOLUTION: This method is characterized in that a compound semiconductor superfine particulate is produced by a hot soap process while independently feeding a raw material including the elements of the 11th to 13th group in the periodic table and that including the elements of the 15th to 17th group into a tubular flow reactor.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

09.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-160336

(P2003-160336A)

(43) 公開日 平成15年6月3日(2003.6.3)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

タームト* (参考)

C 0 1 G 11/02

C 0 1 G 11/02

4 G 0 4 7

// C 0 9 K 11/08

C 0 9 K 11/08

A 4 H 0 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-357005(P2001-357005)

(22) 出願日 平成13年11月22日(2001.11.22)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 齊田 壮一郎

神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番地

三菱化学株式会社内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 暁司

Fターム(参考) 4G047 BA01 BB01 BC02 BD04

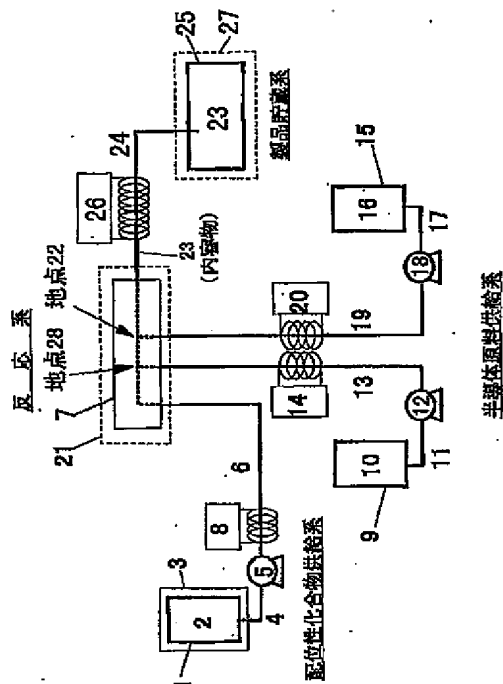
4H001 CA01 CF01

(54) 【発明の名称】 化合物半導体超微粒子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 半導体原料が反応器に入る前の好ましくない事前の反応を抑制し、且つ、大量に半導体微粒子を製造製造する方法を提供する。

【解決手段】 ホットソープ法により化合物半導体超微粒子を管型流通反応器を用いて製造する方法において、同期表の第11～13族の元素を含有する原料と第15～17族の元素を含有する原料を独立して反応器に供給することを特徴とする化合物半導体超微粒子の製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ホットソーブ法により化合物半導体超微粒子を管型流通反応器を用いて製造する方法において、周期表の第11～13族の元素を含有する原料と第15～17族の元素を含有する原料を独立して反応器に供給することを特徴とする化合物半導体超微粒子の製造方法。

【請求項2】 第11～13族元素を含有する原料を、配位性有機化合物と予め混合してから反応器に供給する請求項1に記載の化合物半導体超微粒子の製造方法。

【請求項3】 配位性有機化合物と第11～13族元素を含有する原料とを予め混合し、得られた混合物と第15～17族元素を含有する原料とを混合する請求項2に記載の化合物半導体超微粒子の製造方法。

【請求項4】 半導体超微粒子が、第11～17族化合物半導体超微粒子、第12～16族化合物半導体超微粒子、第13～15族化合物半導体超微粒子から選ばれるものである請求項1～3のいずれかに記載の化合物半導体超微粒子の製造方法。

【請求項5】 第11～13族元素を含有する原料と、第15～17族元素を含有する原料の供給比率を独立して変化させる請求項1～4のいずれかに記載の化合物半導体超微粒子の製造方法。

【請求項6】 ホットソーブ法により化合物半導体超微粒子を管型反応器を用いて製造する方法において、周期表の第11～13族の元素を含有する原料と、第15～17族の元素を含有する原料を、配位性有機化合物の存在下で混合することを特徴とする化合物半導体超微粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は半導体超微粒子の製造法に関する。詳しくは、管型流通反応器を用いて半導体超微粒子を製造する方法に於いて、2種類の半導体原料を個別に反応器に供給する事により望ましくない前反応を防ぎ、反応を安定に進行させるとともに、半導体超微粒子の粒径や分散性等の性質を容易に変化させることができる製造法に関する。本発明の製造法により得られる半導体超微粒子は、ディスプレイや発光ダイオード等の光学部材の原料として好適に利用される。また、発光帯の波長半値幅が狭いという特徴を有するので、蛍光免疫分析や細胞マーカー等、発光性の生物学的分析試薬としても利用可能である。更に、着色した半導体超微粒子は顔料等の色材としても利用可能である。

【0002】

【従来の技術】半導体材料はその材料特有の光吸収及び発光を与える特徴を持っており、既に発光材料として広く使用されている。粒径が1nmから30nm程度の半導体超微粒子は量子閉じこめ効果によりバルクとは異なる性質を示すことが知られている。かかる性質を有する

超微粒子は、コロイド粒子、ナノ結晶(Nanocrystals)、ナノ粒子(Nanoparticles)、或いは量子ドット(Quantum Dot)等とも呼称される場合がある。

【0003】従来、半導体超微粒子は例えば下記の方法で製造されてきた。

(a) 分子ビームエピタキシー法あるいはCVD法等の高真空プロセス。この方法により組成が高度に制御された高純度の半導体超微粒子が得られるが、ホスフィンやアルシン等の有毒気体を原料とする場合があり、且つ高価な製造装置を要するので生産性の点で産業上の利用に制限があった。

(b) 半導体原料水溶液を疎水性有機溶媒中の逆ミセルとして存在させ該逆ミセル同士の衝突に伴う物質移動を利用して該逆ミセル相中にて半導体結晶を成長させる方法(以下、逆ミセル法と呼ぶ)。例えばB. S. Zouら; Int. J. Quant. Chem., 72巻、439-450(1999)に報告されている方法である。汎用的な反応釜において公知の逆ミセル安定化技術が利用でき、しかも水の関与した反応であり、比較的低温で行われるため簡便な方法である。

(c) 熱分解性の半導体原料を高温の配位性有機化合物に注入して半導体結晶を成長させる方法(以下、ホットソーブ法と呼ぶ)。例えばC. B. Murrayら; J. Am. Chem. Soc., 115巻8706-8715(1993)に報告されている方法である。この方法には、粒径分布が極めて狭く、また不純物の少ない優れた半導体超微粒子が得られる特徴がある。

【0004】従って、前記(b)又は(c)の液相製造法は前記(a)の高真空プロセスよりも工業的生産に適した方法であると考えられるが、従来いずれも比較的小規模の反応スケールでのみ検討されてきた。よって、半導体超微粒子を工業的に有利に製造する方法の開発が望まれている。特に(c)の方法で製造される半導体超微粒子は粒径分布が狭く、また発光効率が高いのでディスプレイや発光ダイオード等の光学部材の原料として特に好適に利用される。

【0005】半導体超微粒子を(c)のホットソーブ法で製造する場合、原料に用いる周期表の第11～13族元素と第15～17族元素の量比によって発光強度や媒質への分散性といった性質が変化する。しかしながらホットソーブ法では前述のC. B. Murrayら; J. Am. Chem. Soc., 115巻8706-8715(1993)に報告されている方法の例に見られるように、化合物半導体の第11～13族元素を含有する原料(以下、陽性原料と略記する)と第15～17族元素を含有する原料(以下、陰性原料と略記する)を予め混合し、高温に熱した配位性有機化合物中に供給することで高品質な超微粒子を製造する方法が一般的であることから、該陽性原料と陰性原料の量比を変えるためには最

初から反応操作をやり直す必要があった。

【0006】さらに、ホットソーブ法は原料の熱分解を利用する反応である性質上、一般的に反応温度は高く、流通型のプロセスで製造する場合、反応器の熱が伝熱により原料の供給ラインに伝わり、供給ライン中の陽性原料と陰性原料が加熱を受けてしまう構造になることは避けられず、従来法通り陽性原料と陰性原料を予め混合して供給しようとする反応器に入る前に反応が進行してしまい、望みの性質の超微粒子が得られないばかりか、程度が激しい場合には供給ライン中に閉塞物を副生して

しまう問題が生じている。
【0007】US 6, 179, 912 B1 (Bio Crystal Ltd.) は、このホットソーブ法を流通プロセスで実施しているが、反応器に入る前に陽性原料と陰性原料を混合することが必須になっており、上記の問題つまり陽性原料と陰性原料の量比を連続的に変えることが困難である上に反応器の直前で反応が進行してしまい、粒径分布が広がったり、閉塞を起こしたりする欠点があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記実情に鑑みてなされたものであり、半導体原料が反応器に入る前に反応してしまうのを防ぐ事で安定且つ大量に、しかも製造する超微粒子の性質を容易に変化することができる製造法を提供することを課題とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、反応に用いる陽性原料と陰性原料を独立して反応器に供給する事で好ましくない事前の反応を抑制し、なおかつ得られる製品の特性（粒径や分散性等）を容易に変化することができる製造法を見出し本発明に到達した。

【0010】即ち本発明は、ホットソーブ法により化合物半導体超微粒子を管型流通反応器を用いて製造する方法において、周期表の第11～13族の元素を含有する原料と第15～17族の元素を含有する原料を独立して反応器に供給することを特徴とする化合物半導体超微粒子の製造方法、に存する。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明につき詳細に説明する。

【半導体超微粒子】本発明の製造方法により得られる半導体微粒子の例としては、酸化錫 (IV) (Sn O_2)、硫化錫 (II, IV) ($\text{Sn (II) Sn (IV) S}_2$)、硫化錫 (IV) (Sn S_2)、硫化錫 (II) (Sn S)、セレン化錫 (II) (Sn Se)、テルル化錫 (II) (Sn Te)、硫化鉛 (Pb S)、セレン化鉛 (Pb Se)、テルル化鉛 (Pb Te) 等の周期表第14族元素と周期表第16族元素との化合物、窒化ホウ素 (BN)、リン化ホウ素 (BP)、砒化ホウ素 (BA

s)、窒化アルミニウム (AlN)、リン化アルミニウム (AlP)、砒化アルミニウム (AlAs)、アンチモン化アルミニウム (AlSb)、窒化ガリウム (Ga N)、リン化ガリウム (Ga P)、砒化ガリウム (Ga As)、アンチモン化ガリウム (Ga Sb)、窒化インジウム (InN)、リン化インジウム (InP)、砒化インジウム (InAs)、アンチモン化インジウム (In Sb) 等の周期表第13族元素と周期表第15族元素との化合物 (本発明においては第13-15族化合物半導体と称する)、硫化アルミニウム (Al_2S_3)、セレン化アルミニウム (Al_2Se_3)、硫化ガリウム (Ga_2S_3)、セレン化ガリウム (Ge_2Se_3)、テルル化ガリウム (Ga_2Te_3)、酸化インジウム (In_2O_3)、硫化インジウム (In_2S_3)、セレン化インジウム (In_2Se_3)、テルル化インジウム (In_2Te_3) 等の周期表第13族元素と周期表第16族元素との化合物、塩化タリウム (I) (TlCl)、臭化タリウム (I) (TlBr)、ヨウ化タリウム (I) (TlI) 等の周期表第13族元素と周期表第17族元素との化合物、酸化亜鉛 (ZnO)、硫化亜鉛 (ZnS)、セレン化亜鉛 (ZnSe)、テルル化亜鉛 (ZnTe)、酸化カドミウム (CdO)、硫化カドミウム (CdS)、セレン化カドミウム (CdSe)、テルル化カドミウム (CdTe)、硫化水銀 (HgS)、セレン化水銀 (HgSe)、テルル化水銀 (HgTe) 等の周期表第12族元素と周期表第16族元素との化合物 (本発明においては第12-16族化合物半導体と称する)、硫化アンチモン (III) (Sb_2S_3)、セレン化アンチモン (III) (Sb_2Se_3)、テルル化アンチモン (III) (Sb_2Te_3)、硫化ビスマス (III) (Bi_2S_3)、セレン化ビスマス (III) (Bi_2Se_3)、テルル化ビスマス (III) (Bi_2Te_3) 等の周期表第15族元素と周期表第16族元素との化合物、酸化銅 (I) (Cu_2O) 等の周期表第11族元素と周期表第16族元素との化合物、塩化銅 (I) (CuCl)、臭化銅 (I) (CuBr)、ヨウ化銅 (I) (CuI)、ヨウ化銀 (AgI)、塩化銀 (AgCl)、臭化銀 (AgBr) 等の周期表第11族元素と周期表第17族元素との化合物 (本発明においては第11-17族化合物半導体と称する)、酸化ニッケル (II) (NiO) 等の周期表第10族元素と周期表第16族元素との化合物、酸化コバルト (II) (CoO)、硫化コバルト (II) (CoS) 等の周期表第9族元素との周期表第16族元素との化合物、四酸化三鉄 (Fe_3O_4)、硫化鉄 (II) (FeS) 等の周期表第8族元素と周期表第16族元素との化合物、酸化マンガン (II) (MnO) 等の周期表第7族元素と周期表第16族元素との化合物、硫化モリブデン (IV) (MoS_2)、酸化タングステン (IV) (WO_2) 等の周期表第6族元素と周期表第16族元素との化合物、酸化バナジウム (II) (VO)、酸

化バナジウム (II) (VO_2)、酸化タンタル (V) (Ta_2O_5) 等の周期表第5族元素と周期表第16族元素との化合物、酸化チタン (TiO_2 、 Ti_2O_3 、 Ti_3O_5 、 Ti_4O_7 等) 等の周期表第4族元素との周期表第16族元素との化合物、硫化マグネシウム (MgS)、セレン化マグネシウム (MgSe) 等の周期表第2族元素と周期表第16族元素との化合物、酸化カドミウム (II) クロム (III) (CdCr_2O_4)、セレン化カドミウム (II) クロム (III) (CdCr_2Se_4)、硫化銅 (II) クロム (III) (CuCr_2S_4)、セレン化水銀 (II) クロム (III) (HgCr_2Se_4) 等のカルコゲンスピネル類、バリウムチタネート (BaTiO_3) 等が挙げられる。

【0012】上述した中でも特に、AgI等の第11-17族化合物半導体、CdSe、CdS、ZnS、ZnSe等の第12-16族化合物半導体、InAs、InP等の第13-15族化合物半導体を主体とする化合物半導体のいずれかである。なお、本発明で使用する周期表は、IUPAC無機化学命名法1990年規則に従うものとする。

【0013】また、超微粒子の内部または外殻部分に任意の付活物質がドーブ (故意に添加する事を意味する) されていても構わない。かかる付活物質の例としては、マンガ、テルビウム、エルビウム、ユーロピウム等が挙げられる。本発明に基づいて製造される半導体超微粒子とは、後述するように粒径が数nm〜数10nm程度の大きさを有する半導体結晶を主体とするものであり、該半導体結晶の組成は半導体性を有する元素単体あるいは複数種元素からなる化合物半導体のいずれでも構わない。ここで言う半導体超微粒子の主体とは、後述する超微粒子表面の有機成分を除いた中心部分を意味する。

【0014】また、該半導体超微粒子の製造に用いられる、配位子等の有機分子あるいはこれらが何らかの化学変化を受けて生成する有機構造等の有機成分即ち「配位性有機化合物」をその表面に保持していても構わない。また、この半導体超微粒子は半導体超微粒子の単離精製工程の際に混入する、前述の配位性有機化合物との混合物として得られることもある。

【0015】かかる粒子表面に保持される有機成分と半導体組成との結合様式に制限はないが、例えば配位結合、共有結合、イオン結合等の比較的強い化学結合、あるいはファンデアワールス力、水素結合、疎水-疎水相互作用、分子鎖の絡み合い効果等の比較的弱い可逆的な引力相互作用等が例示される。該半導体超微粒子に保持される配位性有機化合物成分の含有量は、生成する半導体超微粒子の表面積 (即ち粒径にも関連) にもよるが、後述する単離精製工程を経て十分に精製された状態で、配位性有機化合物を含む半導体超微粒子中、通常1〜90重量%、半導体超微粒子を分散する実用上重要な各種媒体 (例えば溶媒や樹脂バインダ等) の有機マトリクス

物質への分散性や化学的安定性の点で好ましくは5〜80重量%、更に好ましくは10〜70重量%、最も好ましくは15〜60重量%程度である。該有機成分含量は、例えば各種元素分析や熱重量分析等により測定される。また、該有機成分の化学種や化学的環境についての情報を赤外吸収スペクトル (IR) や核磁気共鳴 (NMR) スペクトルから得られる。

【0016】本発明の製造方法により得られる半導体超微粒子の大きさは、透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察される平均粒径として、通常1〜20nm、好ましくは1.5〜15nm、更に好ましくは2〜12nm、最も好ましくは2.5〜10nm程度となる。本発明の製造方法で得られる半導体超微粒子は、前記のようにその表層として有機成分を含有する場合があるが、TEMで観察される粒子像 (平均粒径) はかかる有機成分を含まない部分、即ち半導体組成の部分に由来する。

【0017】半導体超微粒子の量子効果により生ずる量子準位での電子遷移に起因する光吸収及び/又は発光の波長は、その粒子の大きさにより決まるので、前記の平均粒径が上記の範囲外の場合には重要な発光波長が得られにくい傾向があるだけでなく、反応後の単離精製が困難となる傾向がある。なお、半導体結晶構造の生成は、前記のTEM観察における半導体結晶格子像の観察の他、超微粒子の粉末X線回折、元素分析、あるいはXAFS (X-ray absorption fine structure) による元素分析と原子間距離測定等の分析手段で確認可能である。

【粒径分布】かかる半導体超微粒子の粒径分布は、前述のTEMで測定した粒径の標準偏差を平均粒径で除した値に100を掛けた値 (%) で決定され、この値が小さいほど粒の大きさが揃った超微粒子であることを表し、逆にこの値が大きければ粒の大きさが揃っていない超微粒子であることを表す。本発明の超微粒子を含有する超微粒子の粒径分布は、5%以上30%未満であることが好ましい。5%未満だと、後述の粒子間相互作用が不明確になり、粒子間距離を評価できない傾向にあるばかりか、超微粒子の製造時の歩留まりが低くなるため該超微粒子を使用した膜のコストが上がる傾向にある。また、30%以上だと、例えば光メモリ材料として使用する場合、検出する特定の波長の蛍光の割合が少ないので強度を稼ぐことが出来ず使用しづらいという傾向がある。上記の理由より、より好ましくは8%以上、20%未満、最も好ましくは10%以上15%未満である。

【0018】[超微粒子の製造方法] 半導体超微粒子の製造法は、前述のように分子ビームエピタキシー法のような高真空プロセス、逆ミセル法、あるいはホットソープ法のような液相製造法が挙げられる。この中で本発明のホットソープ法は粒径分布が極めて狭く、高い発光効率を持つ超微粒子が得られるので優れた製造方法である。以下、本発明のホットソープ法による製造法を詳述

する。

【0019】[ホットソープ法] ホットソープ法は、半導体原料を例えば100℃以上の高温に加熱された配位性有機化合物中で熱分解させた結果開始する反応により半導体結晶の核生成と結晶成長を進行させる方法である。かかる結晶核生成と結晶成長の過程の反応速度を望ましく制御する目的で、半導体構成元素に適切な配位力のある配位性有機化合物が必須成分として反応に使用される。かかる配位性有機化合物が、半導体結晶に配位して安定化する状況が石鹸分子が油滴在水中で安定化する状況に似ているため、この反応形式はホットソープ(Hot soap)法と呼ばれる。

【0020】[ホットソープ法に使用される半導体原料] ホットソープ法に用いられる半導体原料は、製造操作上の簡便性の理由で液状であるのが好ましい。原料物質自身が常温で液体であればそのまま使用して良く、必要に応じて適当な有機溶媒の溶液としても構わない。かかる有機溶媒としては、*n*-ヘキサン等のアルカン類、トルエン等の芳香族炭化水素、あるいは前記に例示の配位性有機化合物等が例示される。原料物質自身が固体の場合も同様にアルカン類、芳香族炭化水素、配位性有機化合物等の適当な有機溶媒の溶液として構わない。

【0021】化合物半導体の第11～13族元素としては、中でもAg、Cd、Znが好ましく、それらを含有する原料としては、ジメチルカドミウム、ジエチル亜鉛、トリブチルインジウム等のアルキル金属化合物、酢酸カドミウム、炭酸カドミウム、硝酸亜鉛等の塩、酸化カドミウム、酸化インジウム等の酸化物、等が挙げられる。

【0022】また、化合物半導体の第15～17族元素としては、中でもS、Se、Iが好ましく、それらを含有する原料としては、トリブチルホスフィンセレンアイド、トリオクチルホスフィンセレンアイド等のトリアルキルホスフィン化合物、ヘキサメチルジシラチアン、トリス(トリメチルシリル)アルシン等のトリメチルシリル化合物、硫化水素ガス、あるいは単体のセレン、硫黄、リン、砒素等が挙げられる。

【0023】化合物半導体超微粒子を本発明のホットソープ法で得る場合、使用する半導体原料における前記の第11～13族元素の第15～17族元素に対するモル比は、通常0.5～5、好ましくは0.8～3、最も好ましくは0.9～2.5程度である。本発明では、陽性元素と陰性元素の比率(陽性元素/陰性元素)を1.1倍以上とすることにより、半導体超微粒子上の配位子量を多くすることができ、このように原料の量比をかえることで、媒体(溶媒、ポリマー)の性質により最適な分散性能を有する超微粒子を制御できる。

【0024】[半導体原料の供給方法] 本発明の製造法は、上記の陽性原料と陰性原料を個別に反応器に供給する。ここで供給の仕方はそれぞれの原料の供給管を独自

に作製し、反応器に装着して良いが、送液プロセスの簡略化を図るため、片方の原料を配位性有機化合物と予め混合して供給してもよい。Z. Adamら; J. Am. Chem. Soc., 1巻183-184(2000)の報告には、本発明で使用するものと同一の陽性原料と配位性有機化合物を混合し、高温にしたところ、該陽性原料が好ましくない熱分解を起こすことが明かされている。つまり従来のバッチ法で陽性原料を予め配位性有機化合物と混合して使用しても良好な半導体超微粒子を製造することは不可能である。本発明の管型流通反応器を用いた製造法は、送液量に対する伝熱面積が大きい特性を持つので、短時間で急速に昇温する事が可能であり原料の熱分解を極力抑えることが可能となる。また、理由は定かでないが、配位性有機化合物中に予め混合しておくのは陽性元素を含有する原料であることが好ましく、陰性元素を含有する原料を混合すると高品質の半導体超微粒子を製造できない事がある。

【0025】さらに本発明の製造法では連続反応の途中で該陽性原料と陰性原料の供給比率を制御できるという特徴がある。半導体超微粒子はその中心部分の半導体結晶の周りに配位性有機化合物が配位した構造をとっている。配位性有機化合物は中心部分の半導体結晶の最外殻の第11～13族元素に配位していると考えられており、最外殻の第11～13族元素の数の割合が大きいほど配位性有機化合物に密に覆われている。一般的に配位性有機化合物に密に覆われている程発光効率は高い利点がある一方、製造後、配位子置換を受けにくく製膜しにくい等、取り扱いにくい欠点がある。それ故、製造する超微粒子の利用方法に応じて陽性原料と陰性原料の供給比を変える事が出来るのは大きな利点となる。この時、陽性原料と陰性原料の供給量比は前述のホットソープ法に使用される半導体原料の項で記載した、第11～13族元素の第15～17族元素に対するモル比を実現する範囲である。

【0026】[ホットソープ法に使用される配位性有機化合物] 反応に使用される配位性有機化合物が、高温液相において半導体結晶に配位して安定化する物質の例としては、トリブチルホスフィン、トリオクチルホスフィン等のトリアルキルホスフィン類、トリブチルホスフィンオキシド、トリオクチルホスフィンオキシド等のトリアルキルホスフィンオキシド類、ヘキサデシルアミン、ドデシルアミン等のアルキルアミン類が代表的であり、中でもアルキル基の炭素数が4～10のトリアルキルホスフィン類、特にトリオクチルホスフィンオキシドは高沸点であり、空気の下でも安定に存在するので最も好適に用いられる。かかる配位性有機化合物は、必要に応じて複数種を混合して使用しても構わない。また、適当な有機溶媒の溶液としても構わない。有機溶媒の溶液として使用する場合、後述する配位性有機化合物を蓄える槽を保温する必要がない等の利点が期待できる。

【0027】〔反応条件〕反応温度は通常100～500℃、好ましくは200～400℃、更に好ましくは250～370℃であり、通常、常圧で実施する。また、滞留時間は通常1秒～5時間、好ましくは3秒～1時間、更に好ましくは10秒～10分である。

【0028】〔流通型の反応形式〕ホットソープ法を利用した代表的な製造装置の概念図を図1に示す。かかる装置は、大別して配位性有機化合物供給系、半導体原料供給系、反応系、及び製品貯蔵系の4つの部分から通常構成されるが、かかる概念図の構成に制限されるものではない。以下、これを例として順次説明する。

(a) 配位性有機化合物供給系・・・配位性有機化合物を蓄える槽1中の配位性有機化合物2は保温装置3で加熱され、液体状態に保たれている。配位性有機化合物2は流路4から送液ポンプ5を経て注入流路6を通過して反応器7に注入される。ここで配位性有機化合物2は送液ポンプ5を経た後、予備加熱装置8で予備加熱を受け反応器7に供給されてよい。なお、前述したように、該配位性有機化合物2中に予め陽性原料及び適当な有機溶媒を混合して同時に反応器に供給してもよい。

(b) 半導体原料供給系・・・陽性原料を蓄える原料槽9中の陽性原料10は流路11を通過して送液ポンプ12に供給される。送液ポンプ12から吐出された陽性原料10は流路13を通過して反応器7に供給される。また任意の陽性原料供給系は、必要に応じて予備温度調節装置14により独立に加熱又は冷却されても構わない。ここで、この陽性原料を前述の配位性有機化合物と混合して供給する場合は9～14は不要となり、この陽性原料を供給する工程は省略される。一方、陰性原料を蓄えておく槽15中の陰性原料16は流路17を通過して送液ポンプ18に供給される。送液ポンプ18から吐出された陰性原料16は流路19を通過して反応器7に供給される。また任意の陰性原料供給系は、必要に応じて予備温度調節装置20により独立に加熱又は冷却されても構わない。

(c) 反応系・・・反応器7は反応加熱装置21により加熱され、反応に適した温度を保っている。配位性有機化合物2及び陽性原料10は地点28で合一、混合される。ただし、予め陽性原料と配位性化合物を混合して供給する場合は地点28は存在しない。配位性有機化合物2と陽性原料10の混合液と、陰性原料16は反応器内の地点22で合一、混合され、ここで反応が開始される。地点22又は地点28の形状は、通常T字型又はY字型ジャンクションとする。こうして生成する反応液相23は反応液流路24を流れ、製品貯槽25に蓄えられる。この間、熟成加熱装置26で加熱され、熟成を受けて構わない。

(d) 製品貯蔵系・・・製品貯槽25は製品温度調節装置27により加熱または冷却されており、意図した反応や熟成加熱が終了した反応液相23が安定に存在できる

よう温度調整される。

【0029】前記のホットソープ法装置において液相が流通あるいは滞留する内部空間は、製品の劣化を抑制する目的で、通常少なくとも加熱部分を乾燥した不活性ガス（例えばアルゴンや窒素等）雰囲気下とし、好ましくは全系をかかると不活性ガス雰囲気下とする。また、同じ理由で遮光措置が好ましい場合もある。

〔超微粒子の単離精製〕ホットソープ法で製造された半導体超微粒子は余分な配位性有機化合物を多量に含んでいる状態から単離精製することができる。この方法としては配位性有機化合物の溶解度は高いが生成した超微粒子の溶解度は低い溶剤、例えばメタノール、エタノール等のアルコール類、アセトン等のケトン類等と混合する方法がある。この場合、超微粒子が析出した懸濁液が生成するので、遠心分離、ろ過等の分離方法により、余分な配位性有機化合物を含まない半導体超微粒子を単離することができる。

【0030】

【実施例】以下、実施例により本発明の具体的態様を詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、これらの実施例によって限定されるものではない。なお、原料試薬は、特に記載がない限り、Aldrich社より供給されるものを精製を加えず使用した。また、光学スペクトルの測定装置及び条件を下記に示す。

(1) 吸収スペクトル：ヒューレットパッカード社製のHP8453型紫外・可視吸光度計を用いて、溶液サンプルを光路長1cmの石英セル中で測定した。

(2) 発光スペクトル：(株)日立製作所製のF2500分光蛍光光度計を用いて、溶液サンプルを光路長1cmの石英セル中で測定した。励起光の波長は、セレン化カドミウム超微粒子の場合365nm、硫化カドミウム超微粒子の場合366nmであった。

【0031】実施例1

〔ホットソープ法による硫化カドミウム超微粒子の流通製造〕

(1) 原料液の作製

室温下、空气中で配位性有機化合物としてトリオクチルホスフィンオキシド(TOPO; 390g)を、図1記載の槽1に相当する1Lガラス製受器中に投入し、乾燥アルゴンガスラインとガス抜き口がついた蓋をしてアルゴンガスを1時間流通させ、内部をアルゴン雰囲気置換する。

【0032】一方、室温下、乾燥アルゴン雰囲気下で保たれたグローブボックス中にて、溶媒としてのトリ-n-ブチルホスフィン(純度99%; 116.6g)を300mL三角フラスコ中に分取し、この中に陽性原料としてジメチルカドミウム(純度99+%)ヘキサン希釈液(10重量%; 29.0g)を投入し、3分間攪拌を継続すると無色透明な溶液を得る。これをグローブボックスから取り出し、内容物の全量を前述のTOPO中にア

ルゴン雰囲気を保ったまま投入し、予め配位性有機化合物と陽性原料とを混合した。

【0033】一方、同様にグローブボックス中にて、溶媒としてのトリ-*n*-ブチルホスフィン(116.6g)を300ml三角フラスコに分取し、この中に陰性原料としてヘキサメチルジシルチアン(1.46g)を投入し、3分間攪拌を継続すると無色透明な溶液を得る。これをグローブボックスから取り出し、内容物の全量を図1記載の槽15部分に装着する。

(2) 流通法による硫化カドミウム超微粒子の製造
図1において予備加熱装置8、予備加熱装置20、反応加熱装置21、及び熟成加熱装置26にそれぞれ相当する温度調節部分の温度設定を、それぞれ300℃、20℃、300℃、及び300℃とする。また反応液相出口付近を製品温度調節装置27を60℃に設定する。送液ポンプ5を毎分8.9mL、送液ポンプ18を毎分1.2mLの能力でそれぞれ駆動し、送液を開始する。図1における反応器7内部の地点22に相当する部分でTPOつまり配位性有機化合物及び陽性原料と陰性原料とが合流し反応が開始される。硫化カドミウム超微粒子を含む、黄色の反応混合液を、製品貯槽25に相当するガラス製1000mLねじロビンに回収する。

(3) 硫化カドミウム超微粒子の濃縮
得られた硫化カドミウム超微粒子を濃縮するために、前記の製品貯槽25に相当するガラス製1000mLねじロビン中の反応液相13gを分取し、これに乾燥メタノール45mLを添加し、5分間攪拌すると、黄白色の析出物を含んだ懸濁液を得る。この懸濁液の全部を30mLのバイアル瓶2本に移送し、3000rpmで15分間遠心分離する。遠心分離後、上澄み液は廃棄し、残った沈殿物に窒素雰囲気下、蒸留生成したトルエンを加え3分間攪拌して洗浄し、この洗浄液に乾燥メタノール30mLを添加し、5分間攪拌すると、黄白色の析出物を含んだ懸濁液を得る。この懸濁液の全部を30mLのバイアル瓶に移送し、3000rpmで10分間遠心分離する。遠心分離後、上澄み液は廃棄し、残った沈殿物に乾燥窒素ガスを吹き付け予備乾燥し、次いで室温で15時間真空乾燥する。このようにして約80mgの濃縮された硫化カドミウム超微粒子を得る。

比較例1

【ホットソープ法による硫化カドミウム超微粒子の流通製造】実施例1において槽1中に投入する、トリ-*n*-ブチルホスフィン、ジメチルカドミウムヘキサシアン希釈液を槽15中に投入し、送液ポンプ5を毎分7.1mL、送液ポンプ18を毎分3.0mLの能力でそれぞれ駆動し、陽性原料と陰性原料を流路19により同時に反応器

7に供給すること以外は実施例1と同様の操作で硫化カドミウム超微粒子を合成すると、送液ポンプ18から吐出されたジメチルカドミウムとヘキサメチルジシルチアンが伝熱による加熱を受けるため反応し、反応器7の入り口付近でバルク状の硫化カドミウムを生成してしまい、閉塞をおこし、それ以上の反応続行は不可能である。

【0034】

【発明の効果】本発明の製造方法により、半導体原料が反応器に入る前に好ましくない前反応を生じることなく、安定に且つ大量に超微粒子を製造できる。また、連続反応において、2種類の原料の使用比率を容易に制御することが可能であり、様々な用途に好適な性質を有する化合物半導体超微粒子を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】ホットソープ法の製造装置例を表す略図である。

【符号の説明】

- | | |
|----|-----------|
| 1 | 槽 |
| 2 | 配位性有機化合物 |
| 3 | 保温装置 |
| 4 | 流路 |
| 5 | 送液ポンプ |
| 6 | 流路 |
| 7 | 反応器 |
| 8 | 予備加熱装置 |
| 9 | 陽性元素含有原料槽 |
| 10 | 陽性原料 |
| 11 | 流路 |
| 12 | 送液ポンプ |
| 13 | 流路 |
| 14 | 予備温度調節装置 |
| 15 | 槽 |
| 16 | 陰性原料 |
| 17 | 流路 |
| 18 | 送液ポンプ |
| 19 | 流路 |
| 20 | 予備加熱装置 |
| 21 | 反応加熱装置 |
| 22 | 地点 |
| 23 | 反応液相 |
| 24 | 反応液流路 |
| 25 | 製品貯槽 |
| 26 | 熟成加熱装置 |
| 27 | 製品温度調節装置 |
| 28 | 地点 |

【図1】

